



特許庁

特許願 (A)

特許庁長官

審判官

代理人

1. 発明の名称

アンカレン トウブレンセリ
点火後の導電性ガラス質シール材料

2. 発明者

愛知県名古屋市中区高辻町14番1号
日本特殊陶業株式会社
代表者 小川 修次

3. 特許出願人

愛知県名古屋市中区高辻町14番1号
(484) 日本特殊陶業株式会社
代表者 小川 修次

4. 代理人

東京都千代田区千代田3丁目2番4号
電話 100
山田ビルディング7階 電話 (541) 2241番 (代電)
(5525) 田 本 井 野 士 杉 村 晴 秀
(ほか1名)



① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 51-27639

② 公開日 昭51. (1976) 3. 8

③ 特願昭 49-49727

④ 出願日 昭49. (1974) 8. 30

審査請求 未請求 (全3頁)

庁内整理番号

703351

⑤ 日本分類

51 G 301

⑥ Int. Cl.

H01T 13/34

明 細 書

1. 発明の名称 点火後の導電性ガラス質シール材料

2. 特許請求の範囲

電極軸と端子軸とに分割した中心電極を、点火後絶縁管の軸孔内に封入し、両軸間を導電的に接続するのに用いる、ホウケイ酸系ガラス粉末 60-70 重量部と、残部主として導電金属粉末より成る点火後の導電性ガラス質シール材料とを以て、導電性金属粉末の一部として、1-4 重量部の範囲で、Sn、Sb、As、Pb、Te 及び Zn の群から選ばれた一種または二種以上を配合したことを特徴とする点火後の導電性ガラス質シール材料。

3. 発明の詳細な説明

この発明は点火後の導電性ガラス質シール材料に関するものである。

かかるシール材料は、電極軸と端子軸とに分割した中心電極を、点火後の絶縁管の軸孔内に封入して両軸間を直接または抵抗体を介して導電的に接続するために用いられる。

ここに抵抗体は、点火後の火花放電に伴って生じる過大な火花放電を防止するのに有用であつて、しばしば抵抗コートラブリヤをもち絶縁体層のかわりに抵抗層もしくは抵抗層をもちつけて得られる抵抗体やインダクタまたは別途成形加工したセラミック抵抗体として、絶縁管の軸孔中で電極軸と端子軸との間に封入固定される場合に、予め所望の抵抗値を呈するように配合したガラス質抵抗体原料粉末を用いて導電性ガラス質シール材料による電極軸および端子軸の加熱封入して軸孔の内部に抵抗体を形成することもある。

上記のような抵抗体の封入が行われると否にかかわらず従来の導電性ガラス質シール材料は、従来のホウケイ酸系ガラス粉末と Sn 又は Sb の如き導電金属の粉末とを重量比で 99:1 に配合したものも多く用いられたけれども、かかるシール材料の使用実例の示すところにおいて、一般に電極軸および端子軸に対するガラスシールの濡れ性が悪く、そのためガラス封入の両軸に対する固

層がやぶれれば破れ落ちとなるかそれなしとし
ない。

そこでこの発明はかような点の解決に關して、
管板軸および端子軸に対する濡れ性を、封着作用
と導電性の劣化を伴わずに改善し得る添加成分
について鋭意研究を行い以下に検証するような成
果を得た。

ここに本発明者が発見した濡れ性改善成分は、
Ba, Sr, Zn, Te, PbおよびALの群から選ば
れる一種または二種以上からなる金属または合金
粉末であり、その粉末を導電金属粉末の一割に代
えて使用し、ホウケイ酸ガラス粉末に配合して作
られる導電性ガラス質シール材料は、900℃前後
の温度で行われる点火栓の管板軸および端子軸封
着作業の間に、上記濡れ性改善成分が何れも低融
点であることの故に管板軸および端子軸の表面に
で溶着し、各軸を強固に固着して点火栓の使用に
に破れを生じ難く封着を實現することができ、こ
れによつてガラスシール点火栓ならびにガラスシ
ール抵抗入り点火栓の耐久性は著しく改善される。

加振間において悪化するのを有効に防止すること
ができる。

ちなみに負荷寿命特性は、JIS D5163 5, 6, 7項
に規定される条件下で250時間耐久試験を経たの
ちの抵抗値の劣化率で評価され、20%以内で良
質的または満足される。

次にこの発明の實施例について説明を附する。
実施例1

ガラスシール点火栓

高アルミナ管板部の管板溝の孔径φ6mm、
長さ49.5mmにわたる軸孔の、これに隔りあり孔
径φ2.5mm長さ16mmの軸孔に対する管板厚、上記
軸孔に押し込みんだAl合金の管板部をその管板部
で停止して、その直上軸孔の内面へ、導電性金
属粉末と導電性ガラス質シール材料を何れも
0.5gずつ充てんし、900℃に加熱して7分間保持
しガラス質の酸化状態の下で端子軸を12mmの一定
荷重で押し込み固定して得られたガラスシール点
火栓各一箇につき、加熱衝撃試験を施して管板軸
および端子軸の破れを生じるに至る時間を平均値

特開 昭51-27639 図

とくに抵抗入り点火栓のガラスシールとしてこ
の発明を適用する場合においては、その負荷寿命
特性をある程度改善するため、ホウケイ酸ガラ
ス粉末と導電金属粉末との混合物100重量部に対
し、1〜10重量部の範囲で、周期律表のBa, Sr,
CaおよびPb族の金属をならびに粘土類元素の、酸化
物および炭化物(TiO_2 , ZrO_2 , ThO_2 , SnO_2 ,
 Ta_2O_5 , Cr_2O_3 , SnO_2 , TiO , VO , NbO ,
 TaO , Cr_2O_2 , Mo_2O , WO および La_2O など)を
いしは、 MgO , ZnO , B_2O_3 , SiO , TiB_3 および
 TiB よりなる群のうちから選ばれる一種または二
種以上を同時配合することがのぞましく、とくに
この負荷寿命特性改善成分は、抵抗体としてガラ
ス抵抗体原料粉末をみても、ホウ酸バリウムガ
ラス、硫酸原料の骨材および炭素質材料の焼成に
なるものを、点火栓総組立の軸孔内にガラス質
シール材料とともに充てんして加熱し、各ガラス
成分の酸化状態の下に加熱を施して管板軸と端子
軸の封着と同時に抵抗体を形成する場合に点火
栓の負荷寿命特性が時間の経過とともに抵抗値の増

として最も要に併記した。

表 1. 例

ガラス	導電性ガラス質シール材料組成 (重量%)							加熱衝撃試験 平均値(破れ生ずる 時間、分)
	Ca	Ba	Sr	AL	Pb	Te	Zn	
1	50	50	0					15
2		49	10					15
3		48	2					30
4		40	10					20
5		27	23					20
6		25	25					15
7		45			5			45
8					5			55
9						5		50
10							5	40
11							5	40
12			3	2				40
13		45			5	2		45
14					2		5	55

注 表中ガラスは SiO_2 45%, B_2O_3 30%,
PbO 5%のホウケイ酸ガラスである。

※ は範囲外の比較例

表 2

	導電性ガラス管シール材料組成 (重量%)					加熱後導電試験 中心電極ゆるみ発生時間
	ガラス	Sn	TiO ₂	TiO	Sn	
15	45	50	5	0	0 ^①	15 分
16	45	45	5	0	5	60 "
17	45	45	0	1	5	60 "

① は加熱後の材料組成

この表に於いて導電性ガラス管シール材料に TiO₂、TiO を配合することにより、密封入りガラス管シール点火管の寿命特性は、何れも顕著に低下した。

なお Sn のかわりに Sb、As、Pb、Te 等と Sn の何れかあるいは、二種以上を用いても同様の効果が得られた。

この発明で導電性ガラス管シール材料のホウ素イオン系ガラスを 30~70 重量%に限定するのは、30 重量%未満では導電性が著しく低下した 70 重量%をこえると導電性が不安定になるからであり、また潮水や酸塩基成分を 5~25 重量%に限定する理

由は、2 重量%未満または 25 重量%をこえると、導電性の効果があらわれないうことである。

実施例 2

密封入りガラス管シール点火管

ホウ酸バリウムガラス (B₂O₃ 45.5、BaO 35.5) 36 重量%、母材 (純白粘土：ジルコニア 1:1) 45 重量%、カーボン (ダロセリン) 1 重量%、および TiO₂ 5 重量%の配合比なるガラス管試料を 0.5 g を筒に装ふように 3 管に示した各組成の導電性ガラス管シール材料それぞれ 0.2 g、0.4 g を、予備電極を付した点火管 1 と同様に絶縁導管の端孔へ、順次充てんし、730℃に加熱して 7 分間保持し、各ガラス管の硬化状態で電子線を 12 年の一定荷重で押込み固定した点火管 10 個について、加熱試験試験を行い、表 2 の併記の成績を得た。

由は、2 重量%未満または 25 重量%をこえると、導電性の効果があらわれないうことである。

上記のようにしてこの発明によればガラス管シールによる導電管および電子線の封着が堅固になるので、この密封点火管の耐久性が改善される。

特許出願人 日本特殊陶業株式会社

代理人弁護士 杉村 興 作

同 弁護士 杉村 興 作

5. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
- (2) 図 面 1 通
- (3) 特許請求の範囲 1 通
- (4) 発 明 要 旨 1 通

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

明 発 明 者

代 理 人

居 所 東京都千代田区豊田 3 丁目 2 番 1 号
郵便番号 100
豊田ビルディング 7 階 電話 (551) 2241 番 (代)

(7205) 氏 名 非 理 士 杉 村 興 作

1. Title of the Invention

Conductive Vitreous Sealing Material for Ignition Plugs

2. Scope of the Claim

A conductive vitreous sealing material for an ignition plug, in which a center electrode divided into an electrode stem and a terminal stem is sealed in the axial hole of an ignition plug insulating porcelain tube, which is used for connecting the two stems conductively, and which is composed of 30 to 70 wt. % of boronsilicate glass powder with the remainder being composed mainly of conductive metal powder, characterized in that one kind or two more kinds selected from the group of Sn, Sb, Al, Pb, Te and Zn is blended within a range of 2 to 23 wt. % as a portion of the conductive metal powder.

3. Detailed Description of the Invention

This invention relates to a conductive vitreous sealing material for an ignition plug.

This sealing material is used to seal a center electrode divided into an electrode stem and a terminal stem, in the axial hole of an insulating porcelain tube of an ignition plug, so that the two stems may be conductively connected directly or through a resistor.

Here, the resistor is useful for preventing the noises or interfering electric waves from being caused according to

the spark discharge of the ignition plug. The resistor is fitted and fixed as such a resistance cartridge in the axial hole of the insulating porcelain tube between the electrode stem and the terminal stem as is frequently exemplified by a resistor or inductor obtained by winding an insulator winding core with a resisting fine wire or a conducting fine wire, or a ceramic resistor separately molded and worked. Alternately, the resistor is formed in the axial bore when the electrode stem and the terminal stem of a conductive vitreous sealing material are heated and sealed with the conductive vitreous sealing material by using the conductive vitreous sealing material using the vitreous resistor material powder prepared in advance to exhibit the desired resistance.

No matter whether the aforementioned resistor might be filled in, many conductive vitreous sealing materials used in the prior art are prepared by mixing the glass powder of a boron silicate group and the powder of a conductive metal such as Cu or Fe substantially at a weight ratio of 1 : 1. In the using record of such sealing material, the wettability of the glass seal for the electrode stem and the terminal stem is so poor that the fixture of the glass seal to the two stems becomes rather loose.

In order to solve this point, therefore, the invention has developed and investigated the wettability for the electrode stem and the terminal stem on the additive component

so as to improve the wettability without any deterioration in the sealing action and the conductivity.

Here, the wettability improving component discovered by the inventor is the metal or alloy powder, which is selected from the group consisting of Sn, Sb, Zn, Te, Pb or Al. The conductive vitreous sealing material, which is obtained by mixing the powder of a proper amount in place of a portion of the conductive metal powder and by blending the mixture with the boronsilicate glass powder, is welded to the end circumferences of the electrode stem and the terminal stem of the ignition plug, while the electrode stem and the terminal stem are being sealed at the temperature of about 900°C, because any of the aforementioned wettability improving components has a low melting point. As a result, the individual stems can be firmly fixed to realize the sealing, which hardly slackens while the ignition plug is being used. As a result, remarkable improvements result in the durabilities of the glass-sealed ignition plug and the glass-sealed resisting ignition plug.

Especially in case this invention is applied as the glass seal of the resisting ignition plug, in order to improve the loading lifetime characteristics together, it is desired to blend 100 wt. parts of the mixture of the boronsilicate glass powder and the conductive metal powder within a range of 1 to 30 wt. parts of the metal and a rare earth element of one kind or two or more kinds of the oxide and carbide (TiO_2 , ZrO_2 , ThO_2 ,

Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Cr_2O_3 , La_2O_3 , TiC , VC , NbO , TaO , Cr_3O_2 , Mo_2O , WO and La_2O), or a group of the group consisting of MgO , ZnO , B_4O , SiO , TiB and TiN of metals of IVA, Va and VIA groups of the periodic table together. Especially for this loading lifetime characteristic modifying component, the vitreous resistor material powder as the resistor, such as the mixture of barium borate glass, an aggregate of a ceramic material and a carbon material is filled and heated together with the vitreous sealing material in the axial hole of the ignition plug insulating porcelain tube, and is pressed under the softening state of the individual glass components. In case the resistor is to be formed simultaneously with the sealing of the electrode stem and the terminal stem, therefore, the loading lifetime characteristics of the ignition plug can be advantageously prevented from being deteriorated in the resistance increasing tendency as the time elapses.

Here, the loading lifetime characteristics are evaluated in terms of the changing rate of the resistance after the lapse of the duration tests of 250 hours under the condition regulated under JIS D5102, the Article 4.4.4, and can be practically satisfied within 30 %.

Next, Examples of the invention are examined on their effects.

Example 1

Glass-Sealed Ignition Plug

An electrode stem of a Ni-alloy was inserted into an axial hole of an insulating porcelain tube made of high-alumina porcelain and having a hole diameter of 4.6 mm and a length of 49.5 mm, and was retained on the head flange of a step seat of an adjoining end hole having a diameter of 2.8 mm and a length of 16 mm. The immediately upper hole was filled with 0.4 g of a conductive vitreous sealing material of various compositions, as shown in Table 1, and was heated to 930°C and held for 7 minutes. In the soft state of the glass, the end stem was pushed and fixed under a constant load of 12 Kg thereby to prepare ten glass-sealed ignition plugs. These ignition plugs were subjected to heating impact tests, and the time periods for the electrode stems and the terminal stems to slacken were averaged and enumerated in Table 1.

Table 1

	Conductive Vitreous Sealing Material Composition (wt.%)								Heating Impact Test
	Glass	Cu	Sn	Sb	Al	Pb	Te	Zn	Slackening Time of Center Electrode
1	50	50	0*						15 min.
2	50	49	1*						15 min.
3	50	48	2						30 min.
4	50	40	10						90 min.
5	50	27	23						30 min.
6	50	25	25*						15 min.
7	50	45		5					45 min.
8	50	45			5				35 min.
9	50	45				5			50 min.
10	50	45					5		40 min.
11	50	45						5	40 min.
12	50	45	3	2					60 min.
13	50	43			5		2		45 min.
14	50	43				2		5	55 min.

Notes: Glass in Table was lead boronsilicate glass containing 65 % of SiO₂, 30 % of B₂O₃ and 5 % of PbO.

* Comparisons outside of the range.

Here, the heating impact tests used a testing apparatus, as exemplified in Article 4.4.4 of JIS B8031-1968. The slackness of the center electrode was inspected at an interval of 5 minutes by applying impacts of 400 times per minute while heating the tip of the center electrode in advance to about 800°C with a burner.

Example 2

Glass-Sealed Ignition Plug with Resistor

An axial hole of an insulating porcelain tube similar to that of Example 1 and having an electrode stem inserted in advance thereinto was filled in the recited order with 0.2 g and 0.4 g of conductive vitreous sealing materials of the individual compositions, as shown in Table 2, while interposing 0.3 g of the vitreous resistor material which was composed of 26 wt. % of barium borate glass (65 % of B_2O_3 and 35 % of BaO), 65 wt. % of aggregate (blister clay : zircon = 1 : 1), 1 wt. % of carbon (glycerin) and 8 wt. % of TiO_2 . The porcelain tube was heated to 930°C and held for seven minutes. In the soft states of the individual vitreous materials, the end stem was pushed and fixed under a constant load of 12 Kg thereby to prepare ten glass-sealed ignition plugs. These ignition plugs were subjected to heating impact tests, to attain the results, as enumerated in Table 2.

Table 2

	Conductive Vitreous Sealing Material Composition (wt.%)					Heating Impact Test
	Glass	Cu	TiO ₂	TiO	Sn	Slackening Time of Center Electrode
15	45	50	5	0	0*	15 min.
16	45	45	5	0	5	60 min.
17	49	45	0	1	5	60 min.

* Comparisons outside of the range.

In this case, the conductive vitreous sealing materials were blended with TiO₂ and TiO so that all the loading lifetime characteristics of the glass-sealed ignition plugs with the resistors were 30 % or less.

Here, similar results were obtained by using any or two kinds or more of Sb, Al, Pb, Te and Zn in place of Sn.

In this invention, the content of the boronsilicate glass is limited to 30 to 70 wt. %, partly because the gas-tightness is deteriorated for less than 30 wt. % and partly because the conductivity becomes unstable for more than 70 wt. %. Moreover, the wettability improving component is limited to 2 to 23 wt. %, because the slackness preventing effect disappears for the component less than 2 wt. % or more than 23 wt. %.

Thus, according to the invention, the sealing effects of the electrode stem and the terminal stem with the glass seal can be augmented to improve the durability of the ignition plug of this kind.